

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07183039
PUBLICATION DATE : 21-07-95

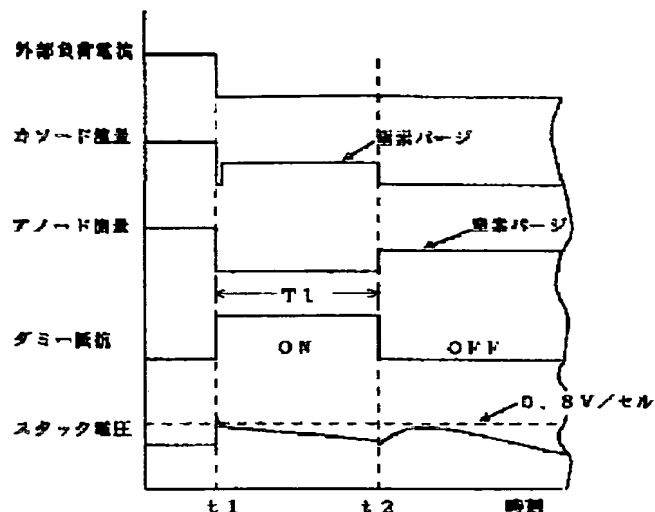
APPLICATION DATE : 22-12-93
APPLICATION NUMBER : 05345572

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : TANIGUCHI TADAHICO;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : STOPPING METHOD FOR POWER
GENERATION AT FUEL CELL PLANT



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent the poles of all of a stack of cells from being reversed due to hydrogen shortage.

CONSTITUTION: When a power generation stopping signal is entered at time t1, an external load current is interrupted and a gas supply valve for cathode and anode is shut off, and the cathode starts purging with nitrogen. A dummy resistance is turned on, and with a turn-on time T1 limited so that the amount of electricity, converted from the amount of hydrogen existing in the channeled portion of the anode just before power generation is stopped, does not exceed that of electricity consumed at the dummy resistance, the dummy resistance is turned off at time t2, to eliminate oxygen while keeping a stack voltage from rising and to prevent the poles of cells from being reversed.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-183039

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

Y

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-345572

(22)出願日

平成5年(1993)12月22日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 谷口 忠彦

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

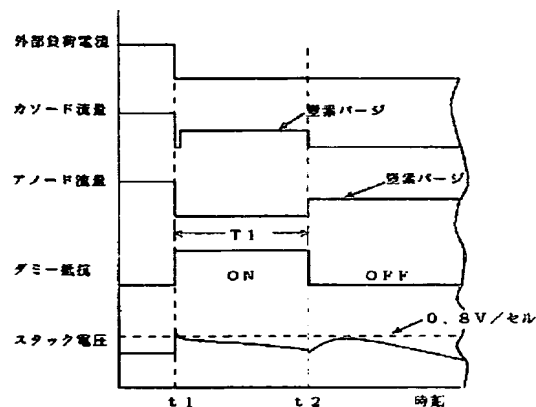
(74)代理人 弁理士 紋田 誠

(54)【発明の名称】 燃料電池プラントの発電停止方法

(57)【要約】

【構成】時刻 t_1 に発電停止信号を入力すると、外部負荷電流を遮断し、カソード電極およびアノード電極へのガス供給弁を遮断すると共に、カソード電極は窒素によるパージを開始する。ダミー抵抗を投入をするがアノード電極の溝部に発電停止直前に存在した水素量から換算した換算電気量がダミー抵抗で消費する消費電気量を超えないように規制した投入時間 T_1 として、時刻 t_2 にダミー抵抗を切り、スタック電圧の上昇を抑制しつつ、酸素を除去し、かつ、セルの転極を防止する。

【効果】積層スタックの全てのセルについて水素不足による転極を防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード電極とカソード電極とからなる単セルを複数積層した燃料電池本体から供給する系統負荷電流を遮断した後に、燃料供給弁と酸化剤供給弁とを遮断し、前記カソード電極を不活性ガスによってバージすると共に、余剰電力をダミー抵抗によって消費して発電を停止する燃料電池プラントの発電停止方法において、

発電停止後に前記単セルのアノード電極へ供給可能とする最少水素量に対応する換算電気を算出し、この換算電気が前記ダミー抵抗によって消費する消費電力量以上となるように前記ダミー抵抗の投入時間を規制して発電停止することを特徴とする燃料電池プラントの発電停止方法。

【請求項2】 アノード電極とカソード電極とからなる単セルを複数積層した燃料電池本体から供給する系統負荷電流を遮断した後に、燃料供給弁と酸化剤供給弁とを遮断し、前記カソード電極を不活性ガスによってバージすると共に、余剰電力をダミー抵抗によって消費して発電を停止する燃料電池プラントの発電停止方法において、

発電停止後に前記アノード電極の出口側の水素をリサイクルさせてアノード電極の入口側へ流入させると共に、前記単セルのアノード電極へ供給可能とする最少水素量に対応する換算電気を算出し、この換算電気が前記ダミー抵抗によって消費する消費電力量以上となるように前記ダミー抵抗の投入時間を規制して発電停止することを特徴とする燃料電池プラントの発電停止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池本体の長寿命化、運転の安全性向上を図った燃料電池プラントの発電停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料と酸化剤の電気化学的反応を利用して電気を得る燃料電池は、その燃料の変換効率の良さ、環境への安全性などの理由から、最近では広く注目されている。このような燃料電池には、その電極構造、材質などにより各種のものが知られているが、なかでも電解質としてリン酸を使用したリン酸型燃料電池は、最も実用化が進んでいる。

【0003】この種のリン酸型燃料電池を使用した燃料電池発電プラントの概略構成の一例を図4により説明する。

【0004】燃料電池本体1は、背面に水素等の燃料を接触させたアノード電極2と、背面に酸素等の酸化剤を接触させたカソード電極3とを電解質であるリン酸を含んだマトリックスを挟んで、両側に配置して構成されている。

【0005】アノード電極2の前段には改質器4が設け

られ、ここに供給された天然ガスと水蒸気との混合ガスが、改質反応によって水素リッチガスとなり、その下流に配した流量制御弁5を介してアノード電極2に供給される。また、カソード電極3には、圧縮機から供給された圧縮空気が流量制御弁6を介して供給される。

【0006】このように燃料電池本体1に供給された燃料と空気は、それぞれの電極で電気化学反応により、電気、生成水および熱となる。アノード電極2を出たアノード排ガスは、アノード出口リン酸吸着器7、アノード出口凝縮器8および改質器バーナー9において燃焼反応により可燃性ガスが消費され、残留ガスが大気へ放出される。

【0007】また、カソード電極3を出たカソード排ガスは、カソード出口リン酸吸着器10、カソード出口凝縮器11を通して改質器バーナー9に流入し、前記アノード排ガス中の水素などの可燃性ガスと燃焼反応をする。

【0008】ここで、改質器4に流入するアノード排ガス中の可燃性ガスが不完全燃焼することのないよう十分な酸素を供給することが必要であり、発電運転中ではカソード排ガス中の酸素およびカソード電極へ空気を供給している空気圧縮機から、流量制御弁を介して空気を供給している。

【0009】このように配置された燃料電池発電プラントにおいて、電池の特性が劣化することなく発電停止を行う方法が検討されてきた。

【0010】例えば、特開平3-81970号公報に従い図5を参照して説明すると、まず、発電停止信号を時刻t1にオペレータから受け取る。これに伴い、プラントは、まず、外部回路を切り離す。つまり、外部負荷電流を遮断するため、スタック電圧は急上昇して通常0.8V/セル以上となる。この範囲の高電圧状態では、電極触媒のシンタリング現象が急速に進み電池の特性劣化が進む。

【0011】従って、スタック電圧を低下させるために直ちにカソード電極の残留酸素を不活性ガスでバージし、かつ、ダミー抵抗により消費させて酸素濃度を低下させる。その後スタック電圧が時刻t2にダミー抵抗遮断条件電圧V1となるとダミー抵抗を切る。この時点でまだ残っている酸素は、引き続きカソード電極をバージして除去し、時刻t2からアノード電極をバージする。

【0012】ところで、この方法の問題点は、改質器のバーナーにおける不完全燃焼が起きることがある。つまり、図4において改質器4の燃焼室に流入するカソード排ガス中の酸素濃度は、バージにより時間とともに、減少する一方、アノード排ガスの可燃性ガス流量は負荷電流による水素消費量が減少したことにより、酸素とは逆に増加する。これにより、不完全燃焼に至る。その結果、可燃性ガスと酸素の混合ガスを改質器バーナー室か

ら放出することになり、プラントの運転の安全性が確保されないことになる。

【0013】このような問題に対して、改質器バーナー室へ燃焼反応用空気流量を増加させることが考えられる。この場合、燃焼反応用空気を増量してアノード排ガスの可燃性ガスを消費すると、そのとき発生する熱量は、発電停止直前の熱量に対して数倍に上がる。例えば、燃料利用率を80%で発電運転している状態で停止した場合、発電中のアノード排ガスの水素量に対して、発電を停止した直後の排ガスの水素量は、ほぼ4倍となる。その結果、熱収支のバランスがくずれ、改質器の温度が上昇し材料的な温度許容値を超えることになる。

【0014】この解決方法の一つとして、片側電極ずつパージを行うことが考えられ、この例を図6に基づいて説明する。

【0015】プラントは発電停止信号により、まず、時刻 t_1 に外部路を切り離し、ダミー抵抗を接続する。このとき、スタック電圧は0.8V/セル以上となる。これにより、電極触媒の高電圧によるシンタリングを防ぐために、カソード電極3をパージして酸素を除去する。この結果、パージによって電極の溝部内の酸素および電極基板のガス層内の酸素が除去される。

【0016】実際には、カソード電極の上流の酸素濃度が徐々に減少し、それに伴ってカソード電極に流入する酸素濃度が減少し、最後に溝部および電極基板の細孔内の酸素濃度が減少する。これらの部分の酸素は、プラント技術によるパージする容積の約3倍のガスでパージすると完全に除去できる。

【0017】一方、電極のリン酸内に溶解している酸素や電極表面に吸着している酸素が存在し、これらをパージによって短時間に除去することは困難である。これらの酸素は通常ダミー抵抗により電極反応を行って消費する。

【0018】一方、時刻 t_1 と時刻 t_2 間ではアノード電極がガス供給を停止しており、パージもされていない。従って、ダミー抵抗による消費によって電極反応がされ、電極のリン酸内の水素、電極表面に吸着している水素が消費され、これらが消費し尽くすと、電極基板の細孔内水素、溝部内の水素が濃度拡散により電極反応面に達する。さらに、ガスマニホールド内の混合ガスが圧力差により電極溝部に吸い込まれ、同様に水素が濃度拡散により電極反応面に達する。

【0019】このように、アノード電極は濃度拡散（自然拡散）により水素が供給されており、時間とともに水素供給源が反応面から離れて行く。つまり、拡散距離または圧力差によるガス移動距離が長くなるので、電極面の水素濃度は減少していく。

【0020】以上、スタック電圧は酸素濃度の低下と水素濃度の低下の両方によって徐々に低下する。そして、スタック電圧がダミー抵抗遮断条件電圧となると、図6

の時刻 t_2 でダミー抵抗を切る。これにより、カソード電極の酸素を除去すると共に、水素不足、酸素不足による転極を防止している。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した燃料電池プラントの発電停止方法では、積層されたスタックの全てのセルについてアノード電極の水素欠乏による転極を防止することが困難であるという問題がある。

【0022】すなわち、従来の技術では、ダミー抵抗により電極溝部の水素が消費されると、ガスマニホールド内の圧力と溝部内の圧力の圧力差により、ガスマニホールド内のガスが溝部に引き込まれるので、アノード電極に流れがなくとも水素が電極に供給される。

【0023】この場合、配管内、ガスマニホールド内のガスは圧力差による移動がないため、特に、ガスマニホールド内では、水素が上方へ拡散移動し、二酸化炭素などが下方へ拡散移動する。この結果、積層された上方のセルには十分に水素が供給されるが、下方のセルには十分に水素が供給されないという事態が生じる。

【0024】ところが、従来スタック全体の電圧をもとにセルの転極防止を行っており、この方法では下方のセルの電圧が転極状態であっても、それを検知し回避することはできないという問題がある。

【0025】そこで、本発明は、発電停止においてダミー抵抗を投入しているとき、スタックの全てのセルについて、アノード電極の水素欠乏による転極を防止できる燃料電池プラントの発電停止方法を提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、燃料電池本体から供給する系統負荷電流を遮断した後に、燃料の供給弁と酸化剤供給弁とを遮断し、燃料電池本体のカソード電極を不活性ガスによってパージすると共に、余剰電力をダミー抵抗によって消費して発電を停止する燃料電池プラントの発電停止方法において、発電停止後に単セルのアノード電極へ供給可能とする最少水素量に対応する換算電気量を算出し、この換算電気量がダミー抵抗によって消費する消費電気量以上となるようにダミー抵抗の投入時間を規制して発電停止するようにしたものである。

【0027】第2の発明は、燃料電池本体から供給する系統負荷電流を遮断した後に、燃料の供給弁と酸化剤供給弁とを遮断し、燃料電池本体のカソード電極を不活性ガスによってパージすると共に、余剰電力をダミー抵抗によって消費して発電を停止する燃料電池プラントの発電停止方法において、発電停止後にアノード電極の出口側の水素をリサイクルさせてアノード電極の入口側へ流入させると共に、単セルのアノード電極へ供給可能とする最少水素量に対応する換算電気量を算出し、この換算

電流量がダミー抵抗によって消費する消費電流量以上となるように前記ダミー抵抗の投入時間を規制して発電停止するようにしたものである。

【0028】

【作用】第1の発明は、単セルのアノード電極へ供給可能とする最少水素量に対応する換算電流量が算出され、この換算電流量がダミー抵抗によって消費する消費電流量以上となるように前記ダミー抵抗の投入時間を規制して発電停止される。従って、積層された各単セルについて、アノード電極へ供給する水素量の最少値に対応する電流量をダミー抵抗により消費する前にダミー抵抗が切られるために、積層スタックの全てのセルについて水素不足による転極を防止できる。

【0029】第2の発明は、発電停止後にアノード電極の出口側の水素がリサイクルされてアノード電極の入口側へ流入され、アノード電極の単セルのそれぞれに水素が均一化される。単セルのアノード電極へ供給可能とする最少水素量に対応する換算電流量が算出され、この換算電流量がダミー抵抗によって消費する消費電流量以上となるように前記ダミー抵抗の投入時間を規制して発電停止される。従って、アノード電極へ供給する水素量の最少値に対応する電流量をダミー抵抗により消費する前にダミー抵抗が切られるために、積層スタックの全てのセルについて水素不足による転極を防止できる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0031】図1は、本発明の第1実施例を示す燃料電池プラントの発電停止方法のタイムチャートである。

【0032】本実施例は、負荷電流遮断後、カソード電極、アノード電極のガス供給弁を遮断した後にカソード電極を不活性ガスでバージし、ダミー抵抗を投入し停止するとき、発電停止後に単セルのアノード電極に供給できる最少水素量の電流量換算値を算出する一方、この電流量換算値がダミー抵抗により消費する電流量換算値を超えないように、ダミー抵抗の投入時間を設定するようにしている。

【0033】まず、時刻t1に発電停止信号を入力すると、この信号によって、まず、外部負荷電流を遮断する。続いて、カソード電極およびアノード電極へのガス供給弁を遮断すると共に、カソード電極は空素によるバージを開始する。

【0034】そして、ダミー抵抗の投入をする。このとき、投入時間T1は、アノード電極の溝部に発電停止直前に存在した水素量から換算した換算電流量がダミー抵抗で消費する消費電流量を超えないように予めダミー抵抗値および投入時間を設定する。

【0035】すなわち、ダミー抵抗の値は、通常、電流密度として5～10mA/平方センチメートルとなるように設定する。また、発電停止直前に存在した水素量

は、溝の容量と水素濃度から水素量を算出し、この水素量に対応する換算電流量を算出する。

【0036】この水素量の算出にあたっては、例えば、実験等で基礎データを集めて所定の演算式を求めておいて、発電停止直前の水素濃度計と流量計等の値から水素量を算出する。

【0037】一方、ダミー抵抗の消費する電流量は、ダミー抵抗の値と断面積と電流密度と投入時間とで定まる。従って、ダミー抵抗の投入時間T1が定められこれを設定する。

【0038】カソード電極へのバージ流量は、電圧E1が単セル当たり0.8Vを超えない流量に適宜設定する。これはダミー抵抗を切る時点での残留酸素はカソードバージ流量に依存し、供給水素量が少ないほど、ダミー抵抗を投入できる時間が短くなるので、残留酸素量は多くなる。残留酸素量が多い程、ダミー抵抗を切る時点の電圧はより高く、その直後の電圧の再上昇電圧E1もやはり高くなるためである。

【0039】このように、時刻t1に発電停止信号を入力すると、スタック電圧が通常単セル当たり0.8V以上となりカソード触媒の劣化防止のため直ちにダミー抵抗が投入される。さらに、カソード電極の酸素を除去するため空素によるバージを行う。

【0040】この結果、スタック電圧が徐々に低下する。このとき、燃料系のガス供給が停止しているため、アノード電極の電極基板の溝部へのガス供給はなく、溝部内の圧力とマニホールド内の圧力との圧力差によって混合ガスが引き込まれるのみである。従って、アノード電極に供給できる最少水素量は溝部に予め存在した水素量となり、溝の容積と水素濃度とから水素量を算出し、その水素量に対応する換算電流量に基づいて算出されるダミー抵抗の投入時間T1までダミー抵抗が投入される。その後の時刻t2に、カソード電極のバージを停止してアノードをバージする。

【0041】この結果、アノード電極の溝部に発電停止直前に存在した水素量から換算した電流量に対して、ダミー抵抗により消費する電流量が前記換算電流量を超えないように、ダミー抵抗の抵抗値、投入時間を設定することにより、スタックの一部のセルが水素欠乏による転極することなくカソード電極の酸素を除去できる。

【0042】次に、本発明の第2実施例を図2および図3を参照して説明する。

【0043】図2において、図4と同一符号は、同一部分または相当部分を示しており、12はアノードリサイクルライン、13はアノードリサイクルライン12に配置されるリサイクルブロー、14は逆流防止のための逆止弁である。

【0044】本実施例は、負荷電流遮断後、カソード電極、アノード電極のガス供給弁を遮断した後にカソード電極を不活性ガスでバージすると共に、リサイクルブロー

ワー13によってマニホール、溝配管等にある水素ガスをアノード極へ供給し、ダミー抵抗を投入するとき、発電停止後にリサイクルブロー13からの供給できる最少水素量として換算電気を算出する一方、この換算電気がダミー抵抗により消費する電気分換算値を超えないように、ダミー抵抗の投入時間を設定するようにしている。

【0045】まず、時刻t1に発電停止信号を入力すると、この信号によって、まず、外部負荷電流を遮断する。続いて、カソード電極およびアノード電極へのガス供給弁を遮断すると共に、カソード電極では窒素によるパージを開始し、アノード電極ではリサイクルブロー13を動作させる。

【0046】そして、ダミー抵抗の投入をする。この投入時間T2は、アノード電極の溝部に発電停止直前に存在した水素量から換算した換算電気分に対してダミー抵抗で消費する電気分を超えないようにダミー抵抗値および投入時間を設定する。

【0047】すなわち、ダミー抵抗の値は、通常、電流密度として5～10mA/平方センチメートルとなるように設定する。また、発電停止直前に存在した水素量は、ガスマニホール、溝、配管等にある水素ガスのリサイクル流量と水素濃度から水素量を算出し、この水素量に対応する換算電気分を算出する。

【0048】一方、ダミー抵抗の消費する電気分は、ダミー抵抗の値と断面積と電流密度と投入時間とで定まるから、ダミー抵抗の投入時間T1を求めて設定する。

【0049】従って、ダミー抵抗の投入時間T2が定まるためこれを設定する。カソード電極へのパージ流量は、電圧E1が単セル当たり0.8Vを超えないように流量に適宜設定する。これはダミー抵抗を切る時点での残留酸素はカソードパージ流量に依存し、供給水素量が少ないほど、ダミー抵抗を投入できる時間が短くなるので、残留酸素量は多くなる。残留酸素量が多い程、ダミー抵抗を切る時点の電圧はより高く、その直後の電圧の再上昇電圧E1もやはり高くなるためである。

【0050】ダミー抵抗の投入時間T2の経過後の時刻t2になると、ダミー抵抗を切り離すと共に、リサイクルブロー13を停止してアノード電極へ窒素パージをする。

【0051】このように、時刻t1に発電停止信号を入力すると、スタック電圧が通常単セル当たり0.8V以上となりカソード触媒の劣化防止のためのダミー抵抗が投入される。さらに、カソード電極の酸素を窒素によるパージを行い、さらに、リサイクルブロー13を動作させてリサイクルさせる。この結果、スタック電圧が徐々に低下する。

【0052】また、リサイクルブロー13によりアノード出口付近のガスがアノードリサイクルライン12へ引き込まれるのみならず、改質器4からアノード電極へ

ガスを引き込む力が働くが、ガス供給弁が遮断し、アノード電極から改質器へ逆止弁14によって逆流を防止しているため、アノード排ガスは改質器4へ流入することではなく、全てアノードリサイクルラインに引き込まれる。従って、リサイクルフローにより、ガスマニホール、溝部、配管等にもともとあった水素がアノード電極へ継続して供給できる。その水素量は、リサイクル流量と水素濃度から計算する。

【0053】この点、第1実施例では、ガスフローがないことによって、スタックの上下方向について水素濃度に顕著な差が生じることが懸念されたが、第2実施例のようにガスフローがある場合はその差は小さくなる。従って、スタックの各セルにはほぼ等しい水素濃度のガスが供給され则认为して良い。

【0054】ところで、発電停止を行った場合、ダミー抵抗を切った時点での残留酸素量はカソードパージ流量に依存する。本実施例では、供給水素量が第1実施例に比べて相当多く、パージ時間を長くすることができるので、カソードパージ流量を第1実施例よりも少量にすることができる。但し、流量を減らすことはできるが、パージ時間が長くなるので、全パージ量が少なくなるとは限らない。

【0055】このようにカソード電極の酸素を窒素によるパージと電池反応による消費により適量まで減少させた後、カソードパージを停止して、アノード電極を窒素によってパージする。その後もアノードリサイクルラインにある水素を除去するために、アノードパージ開始から暫くはリサイクルブロー13を起動させておく。

【0056】以上、第2実施例によれば、リサイクルフローによりガスマニホール、溝部、配管等にある水素量を概算した換算電気分に対して、ダミー抵抗により消費する電気分が前記換算電気分を超えないように、ダミー抵抗の抵抗値、投入時間を設定することにより、スタックの一部のセルが転極することなくカソード電極の酸素を除去できる。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように第1の発明によれば、各単セルについて、アノード電極へ供給する水素量の最少値に対応する換算電気分をダミー抵抗により消費する前にダミー抵抗が切られるために、積層スタックの全てのセルについて水素不足による転極を防止できる。

【0058】第2の発明は、各単セルについて、アノード電極へ供給する水素量の最少値に対応する換算電気分をダミー抵抗により消費する前にダミー抵抗が切られるために、積層スタックの全てのセルについて水素不足による転極を防止できる。特にアノード電極の出口側と入口側がリサイクルされて水素がアノード電極の入口側へ流入され、単セルのそれぞれに水素が均一化されるために水素不足による転極を確実に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例による燃料電池プラントの発電停止方法を示すタイムチャートである。

【図2】本発明の第2実施例による燃料電池プラントの構成図である。

【図3】図2の燃料電池プラントの発電停止方法を示すタイムチャートである。

【図4】一般的な燃料電池プラントの構成図である。

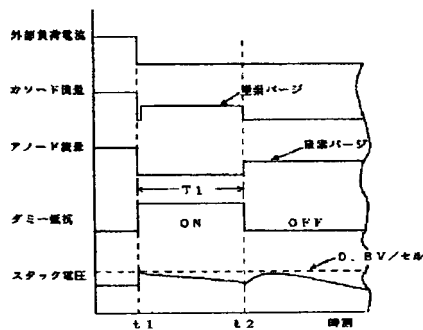
【図5】従来の燃料電池プラントの発電停止方法の第1例を示すタイムチャートである。

【図6】従来の燃料電池プラントの発電停止方法の第2例を示すタイムチャートである。

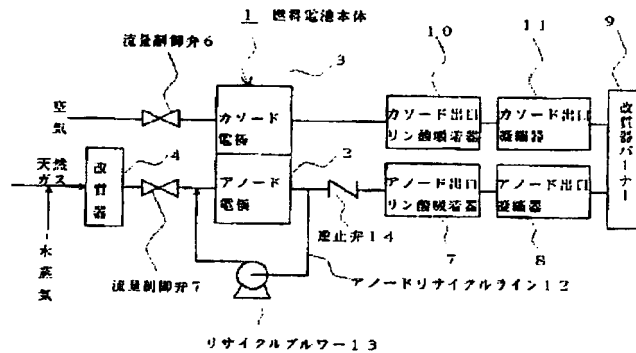
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | 燃料電池本体 |
| 2 | アノード電極 |
| 3 | カソード電極 |
| 4 | 改質器 |
| 5 | 流量制御弁 |
| 6 | 流量制御弁 |
| 9 | 改質器バーナー |
| 12 | アノードリサイクルライン |
| 13 | リサイクルブロワー |

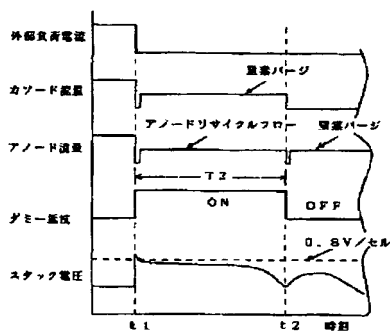
【図1】



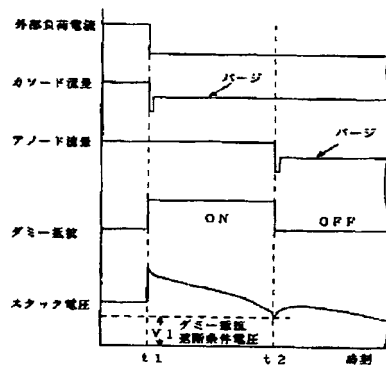
【図2】



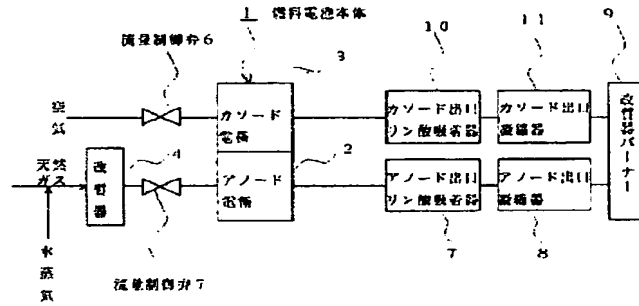
【図3】



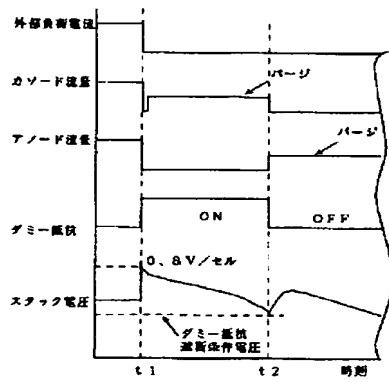
【図5】



【図4】



【図6】



THIS PAGE BLANK (USPTO)